

BEST AVAILABLE COPY

DE2849311

© EPODOC / EPO

PN - DE2849311 A1 19800529
 PD - 1980-05-29
 PR - DE19782849311 19781114
 OPD - 1978-11-14
 IN - (A1)
 VOSS HEINZ-JOACHIM; BOPP BERND-UDO
 PA - (A1)
 VARTA BATTERIE
 EC - H01M4/20; H01M4/62
 IC - (A1 C2)
 H01M4/62; H01M4/20
 CTNP - (A1)
 [] NICHTS-ERMITTELT

© WPI / DERWENT

TI - Lead accumulator electrode prodn. contg. colloidal PTFE - by adding PTFE as aq. dispersion
 during pasting to reduce penetration -
 PR - DE19782849311 19781114
 PN - DE2849311 A 19800529 DW198023 000pp
 DE2849311 C 19870326 DW198712 000pp
 PA - (VART) VARTA BATTERIE AG
 IC - H01M4/62
 IN - BOPP B U; VOSS H J
 AB - DE2849311 In the prodn. of positive and negative electrodes for Pb accumulators with colloiddally
 dispersed PTFE in the active compsn., the PTFE is added in the form of an aq. dispersion during
 mixing, so that the total liquid content of the pasted compsn. is 20-40 wt.%. Pref. the PTFE
 content of the paste is 0.01-1.5 (0.02-0.2)%, whilst the particle size of the PTFE is 0.1-0.5 um.
 Besides water, the liquid contains 10-22 (15-20) wt.% H2SO4.H2O.
 - Completely homogeneous dispersion of very small amts. of PTFE is attained. In an example,
 pastes were prepd. from 5000 g Pb dust and 828 g liquid, comprising 92 g liquid, comprising 92 g
 expander soln. and 149 g H2SO4 and 243 g H2O (from H2SO4.H2O, d = 1.285 g/cm3), together
 with (A) 344 g H2O or (B) 244 g H2O and 100 g dil. PTFE dispersion. The paste density was
 4.60 g/cm3 in both cases and the penetration (A) 37, (B) 11 mm.
 OPD - 1978-11-14
 AN - 1980-40065C [23]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑤① Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

H 01 M 4/62

H 01 M 4/20

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

in Ordnung

DE 28 49 311 A 1

①①

Offenlegungsschrift 28 49 311

②①

Aktenzeichen:

P 28 49 311.0

②②

Anmeldetag:

14. 11. 78

④③

Offenlegungstag:

29. 5. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung positiver und negativer Elektroden für Bleiakkumulatoren

⑦①

Anmelder:

Varta Batterie AG, 3000 Hannover

⑦②

Erfinder:

Voss, Heinz-Joachim, 6230 Frankfurt; Bopp, Bernd-Udo, 6233 Kelkheim

DE 28 49 311 A 1

11.11.78

2849311

Reg.-Nr. 6 FP 318-DT

Kelkheim, den 7.11.78

EAP-Dr.Ns/sd

VARTA Batterie Aktiengesellschaft
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung positiver und negativer Elektroden für Bleiakkumulatoren, in deren elektrochemisch aktiven Massen sich kolloiddispers verteiltes Polytetrafluoräthylen befindet, dadurch gekennzeichnet, daß der aktiven Masse während des Mischens das Polytetrafluoräthylen in Form einer wässrigen Dispersion zugesetzt wird, wobei die Gesamtflüssigkeit in der pastierten Masse 20 bis 40 Gew.% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des Polytetrafluoräthylens an der pastierfertigen Masse 0,01 bis 1,5 %, vorzugsweise 0,02 bis 0,2 % beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtflüssigkeit in der pastierfertigen Masse neben Wasser 10 bis 22 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.% Monohydrat, $H_2SO_4 \times H_2O$, enthält.

- 2 -

030022/0089

ORIGINAL INSPECTED

14-1170

2849311

- 2 -

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Polytetrafluoräthylens in der Dispersion 0,1 bis 0,5 μ beträgt.

030022/0089

4170

2849311

- 3 -

VARTA Batterie Aktiengesellschaft
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Verfahren zur Herstellung positiver und
negativer Elektroden für Bleiakkumulatoren.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung positiver und negativer Elektroden für Bleiakkumulatoren, in deren elektrochemisch aktiven Massen sich kolloiddispers verteiltes Polytetrafluoräthylen befindet.

Bei der Herstellung streichfähiger Massen wird der Hauptbestandteil Bleistaub mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure bestimmter Dichte zu einer hochviskosen Paste angeteigt. Verschiedene Zuschlagstoffe, in geringen Mengen zugesetzt, haben den Zweck, die physikalischen Eigenschaften der Masse zu verbessern, insbesondere aber eine gute elektrochemische Ausnutzung über eine lange Betriebsdauer des Akkumulators zu gewährleisten.

Zu diesen Zuschlagstoffen zählen beispielsweise kurzgeschnittene Fasern oder Flocken aus säurebeständigem Kunststoff, die sich mit den aktiven Partikeln verfilzen und so der Massenabschlammung entgegenwirken.

- 4 -

030022/0089

Speziell bei den negativen Bleielektroden sind neben etwas Ruß als Leitmittel Zusätze an Bariumsulfat als Keimbildner sowie einem Expander für ein einwandfreies Arbeiten im Zyklenbetrieb unerläßlich.

Während der Massezubereitung jedoch stehen naturgemäß die physikalischen Eigenschaften der herzustellenden Bleistaub/Schwefelsäure-Mischung im Vordergrund des Interesses, da sie in erster Linie über die mechanische Verarbeitbarkeit, insbesondere das Einstreichen in die Elektrodengitter, bestimmen. Die hierbei angestrebten Ziele lassen sich nach den Erfahrungen der Praxis immer nur durch Kompromisse erreichen, weil vorteilhafte Wirkungen eines Zusatzstoffes durch ungünstige Nebenwirkung eines anderen Zusatzstoffes teilweise gemindert werden.

Eine gute Fertigungsmasse sollte sich nach Möglichkeit auszeichnen durch geringe Massedichte, gute Penetrationswerte, gute Pastiereigenschaften, geringe Staubentwicklung und geringe Abschlämmeigung.

Mit diesen günstigen Eigenschaften sollte zugleich eine leichte Reinigung der Maschinen (geringer Schmier-effekt) sowie ein besonders wirtschaftlicher Einsatz des Bleis infolge guter elektrochemischer Ausnutzung verbunden sein.

Unter den genannten Verarbeitungskriterien stellt die Penetration in der Fertigung eine wichtige Richtgröße dar. Man versteht darunter die Eintauchtiefe (in mm) eines Meßstabes in die Paste. Zusammen mit dem Wert der Massedichte kann die Penetration Aufschluß über den Wassergehalt der streichfertigen Paste geben. Ist dieser hoch, hinterläßt er beim Trocknen ein lockeres poröses aktives Material in den Platten, in welches die Schwefelsäure gut eindiffundieren kann, so daß ein guter elektrochemischer Umsatz des Bleis erzielt wird. Eine relativ geringe Dichte der Masse und ein hoher Penetrationswert würden demnach für einen erwünschten hohen Feuchtigkeitsgehalt sprechen. Andererseits darf dieser - und damit auch die Penetration - gewisse Höchstwerte nicht überschreiten, da dann die Masse eine Konsistenz annimmt, welche ihre einwandfreie Verarbeitung auf der Pastiermaschine in Frage stellen würde. Die zwangsläufig damit verbundene verringerte Dichte läßt die Gefahr der Masseabschlammung bzw. des Masseausfalls größer werden.

Um dennoch stabile Bleielektroden aus Massen mit geringerer Dichte (weniger als 4,0 g/ml) zu erhalten, hat man den Massen Kunststoffpulver, im allgemeinen Polytetrafluoräthylen (PTFE), als Bindemittel und zur Verbesserung der Haftfestigkeit am Masseträger zugesetzt, womit dann allerdings eine mehr oder weniger starke Hydrophobierung der Platten, in diesem Falle unerwünscht in Kauf genommen wurde.

Außerdem neigt PTFE-Pulver zur Bildung von Agglomeraten, die nur sehr schwierig und selten gleichmäßig mit Metallpulvern zu vermischen sind.

Die DE-AS 2 511 557 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Bleielektroden unter Verwendung von PTFE, welche als Batterieelektroden zumindest hinreichend hydrophil sein sollen. Unter dem Einfluß erhöhter Temperatur und einer besonderen Mahlbehandlung findet eine Fibrillierung des in verhältnismässig großer Menge vorhandenen PTFE statt, die sich auf die Festigkeit der Elektroden günstig auswirken soll.

Mit weniger Arbeitsaufwand läßt sich gemäß der DE-OS 2 658 493 die Wasseraufnahme bei negativen Bleielektroden stark erhöhen und damit die Massedichte reduzieren, wenn der negativen Masse zwischen 0,001 und 0,1 Gew.% PTFE-Pulver beigemischt werden.

Im Interesse einer guten elektrischen Leitfähigkeit der aktiven Masse liegt es jedoch, den Zusatz eines solchen polymeren Kunststoffes auf ein notwendiges Minimum zu beschränken, um die Hydrophobierung entsprechend klein zu halten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für positive und negative aktive Elektrodenmassen für Bleiakkumulatoren anzugeben, bei dem unter gewöhnlichen Fertigungsbedingungen eine vollkommen homogene Verteilung sehr geringer PTFE-Mengen in der Masse erfolgt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der aktiven Masse während des Mischens das Polytetrafluoräthylen in Form einer wässrigen Dispersion zugesetzt wird, wobei die Gesamtflüssigkeit in der pastierfertigen Masse 20 bis 40 Gew.% beträgt.

Die Primärteilchengröße des PTFE in der wässrigen Dispersion liegt im Bereich 0,05 bis 0,5 μ und beträgt damit nur etwa 1/100 derjenigen eines trockenen Pulvers (50 μ). Handelsübliche wässrige Dispersionen enthalten nichtionische oberflächenaktive Stoffe, um ein Koagulieren des kolloiddispersen Kunststoffes zu verhindern.

Die außerordentliche Kleinheit der Teilchen erlaubt es nun, das PTFE auch in kleinster Dosierung über eine wässrige Dispersion gemäß der Erfindung der aktiven Masse zuzuführen und in dieser völlig homogen zu verteilen. Erwartungsgemäß sollte sich dabei die Fähigkeit der Masse zur Flüssigkeitsaufnahme mit steigender Kunststoffkonzentration eher verschlechtern als verbessern. Überraschenderweise wird aber durch die erfindungsgemäße kolloiddisperse Verteilung eine entschieden höhere Bereitschaft zur Feuchtigkeitsaufnahme erreicht. Die erfindungsgemäße PTFE-Konzentration in der streichfertigen Paste soll dabei 0,01 bis 1,5 Gew.%, vorzugsweise 0,02 bis 0,2 Gew.% betragen.

Geht man davon aus, daß der Feststoffgehalt handelsüblicher PTFE-Dispersionen bei 40 bis 60 Gew.% liegt, sind dem zu verarbeitenden Bleistaub etwa 0,02 bis

- 8 -

3 Gew.%, vorzugsweise 0,04 bis 0,4 Gew.% der Originaldispersion zuzusetzen. Da diese außerdem ein Netzmittel enthält, ist eine gute Verteilung in der Paste schon durch dessen Netzwirkung gesichert.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionsbehandlung wird bei einem Vergleich von Versuchsmassen (Nr. 1 - 3) mit einer bekannten Fertigungsmasse für negative Elektroden deutlich. Die bekannte Masse hat folgende Zusammensetzung:

5000	g Bleistaub	344 g H ₂ O
18,8	g BaSO ₄	92 g Expander-Lösung
9,36	g Ruß	H ₂ SO ₄ , d = 1,285 g/cm ³
1	g Polyamid-Flocken	aus 149 g Monohydrat + 243 g H ₂ O

Abweichend von dieser Vergleichsmasse wurden bei den Versuchsmassen außer einem PTFE-Dispersionszusatz (Masse 1 und 3) nur die Flüssigkeitsmengen geändert, wie es die nachfolgende Tabelle zeigt. Der Dispersionszusatz bestand, ebenso wie bei der positiven Versuchsmasse (siehe weiter unten) aus jeweils 100 g Gemisch aus 15 g PTFE-Dispersion (60%ig), und 85 g H₂O. Das entspricht einer PTFE-Konzentration von ca. 0,15 Gew.% in den betreffenden Massen.

- 9 -

TABELLE 1

Flüssigkeit auf 5000 g Bleistaub	bekannte Masse	Versuchsmassen		
		1	2	3
PTFE-Dispersion, verdünnt	-	100 g	-	100 g
H ₂ O	344 g	244 g	417 g	617 g
Expander-Lösung	92 g	92 g	92 g	92 g
H ₂ SO ₄ , d=1,285 g/cm ³ aus Monohydrat	149 g	149 g	300 g	300 g
und H ₂ O	243 g	243 g	490 g	490 g
Gesamtflüssigkeit	828 g	828 g	1299 g	1599 g

Penetration	37 mm	11 mm	55 mm	32 mm
Pastendichte	4,60 g/cm ³	4,60g/cm ³	4,11g/cm ³	3,32g/cm ³

Alleiniger Dispersionszusatz zur bekannten Masse ergibt zunächst ein Produkt mit unverändert hoher Pastendichte, jedoch sehr niedriger Penetration (Versuchsmasse 1). Die niedrige Penetration gestattet aber eine starke Erhöhung der Flüssigkeitsmenge als ein Mittel, um die Pastendichte zu verringern. Diese erreicht mit 3,32 g/cm³ bei der Versuchsmasse 3 einen außerordentlich niedrigen und für die Pastierung sehr günstigen Wert. Ohne erfindungsgemäßen Dispersionszusatz hingegen ist eine bekannte Masse zu einer so hohen Flüssigkeitsaufnahme, bei der die Pastendichte ähnlich tief absinkt, nicht befähigt, wie es Versuchsmasse 2 beweist.

Das mit der PTFE-Dispersion erzielbare höhere Wasseraufnahmevermögen, verbunden mit der Einstellung einer sehr niedrigen Pastendichte, konnte auch an einer eigens hierzu hergestellten Masse Mischung für positive Elektroden nachgewiesen werden. Vergleichszahlen sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

TABELLE 2

Flüssigkeit auf 5000 g Bleistaub	bekannte Masse	Versuchsmasse
PTFE-Dispersion verdünnt	-	100 g
H ₂ O	473 g	759 g
H ₂ SO ₄ , d=1,285 g/cm ³ aus Monohydrat	200 g	300 g
und H ₂ O	327 g	490 g
Gesamtflüssigkeit	1000 g	1649 g
Penetration	37 mm	30 mm
Pastendichte	4,23 g/cm ³	3,39 g/cm ³

Hiernach macht es die erfindungsgemäße Dispersionszugabe möglich, im Rahmen des normalen Mischvorganges viel mehr Wasser in die Masse einzubringen als diese sonst aufzunehmen in der Lage ist, ohne dabei ihre Pastierfähigkeit

zu verlieren. Die Gesamtfeuchte einer erfindungsgemäß mit dem Dispersionszusatz zubereiteten Masse soll 20 bis 30 Gew.% betragen. An dieser Gesamtfeuchte ist Monohydrat, $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, mit jeweils 10 bis 22 Gew.%, vorzugsweise mit 15 bis 20 Gew.%, und H_2O mit dem Rest bis 100 Gew.% beteiligt.

Die erhöhte Wasseraufnahme kommt auch durch eine erhöhte Porosität und BET-Oberfläche der Masse (nach dem Trocknen) zur Geltung. Elektroden aus dispersionsbehandelter Masse besitzen eine gute elektrische Leitfähigkeit, sind leicht formierbar und zeigen sich in der elektrochemischen Ausnutzbarkeit sowohl bei schwachen Entladeströmen ($i = K_{20}$) als auch bei Hochstrombedingungen in der Kälte (Kaltstart nach DIN) einer nichtdispersionbehandelten Masse überlegen. Tabelle 3 gibt hierzu Vergleichswerte. Die PTFE-freie Masse ist nach ihrem Gesamtflüssigkeitsgehalt etwa mit der bekannten positiven Masse aus Tabelle 2, die Versuchsmasse 5 etwa mit der positiven Versuchsmasse 4 vergleichbar; ihr PTFE-Gehalt ist mit 0,09 Gew.% etwas geringer, liegt aber noch im bevorzugten Bereich.

141170

2849311

- 12 -

TABELLE 3

Flüssigkeit auf 5000 g Bleistaub	bekannte Masse	Versuchs- masse 5
PTFE-Dispersion verdünnt	-	100 g
H ₂ SO ₄ , d=1,285 g/cm ³ aus Monohydrat	200 g	300 g
und H ₂ O	800 g	1300 g
Gesamtflüssigkeit	1000 g	1600 g
<hr/>		
Penetration	37 mm	48 mm
Pastendichte	4,22g/cm ³	3,33 g/cm ³
Porosität	0,11 cm ³ /g	0,18 cm ³ /g
BET-Oberfläche	8,0 m ² /g	10,1 m ² /g
<hr/>		
Stromausbeute nach DIN		
i = K ₂₀	142 Ah/kg	156,5 Ah/kg
Kaltstart	35,5 Ah/kg	45,5 Ah/kg

Die elektrischen Werte beziehen sich auf den Gesamtblei-
gehalt in der formierten Masse.

- 13 -

030022/0089

11170

2849311

- 13 -

Ein besonderer Vorzug der erfindungsgemäßen Dispersionsbehandlung liegt darin, daß keinerlei Änderungen des bisher üblichen Mischverfahrens für Fertigungsmassen damit verbunden sind. Bekannte Methoden zur Einarbeitung von PTFE in die Massemischung, z.B. nach der genannten DE-AS 2 511 557, verlangen spezielle Maßnahmen und Bedingungen, die einem rationellen Arbeitsfluß im Wege stünden.

Solche Maßnahmen können beispielsweise darin bestehen, daß man die Dispersion, nachdem sie der aktiven Masse bereits beigemischt ist, durch eine Hitze- oder Gefrierbehandlung der gesamten Mischung bricht. Man bezweckt dabei eine Koagulation des kolloidalen PTFE zu fadenartigen Gebilden, in welche die aktiven Massepartikel fest verwoben sind.

Eine derartige in situ-Umwandlung des PTFE zu einer fibrillaren Makrostruktur ist beim erfindungsgemäßen Verfahren weder beabsichtigt noch notwendig, weil überraschenderweise die alleinige Zugabe einer sehr geringen Dispersionsmenge, wenn sie den angegebenen Konzentrationsbereich weder über- noch unterschreitet, ein Produkt mit überlegenen physikalischen und elektrischen Eigenschaften hervorbringt.

Über die möglich gewordene "Streckung" der Massemischung mittels einer großen Flüssigkeitsmenge, die insgesamt etwa 25 bis 40 Gew.%, bezogen auf den eingesetzten Blei-

- 14 -

030022/0089

14 1170

2849311

- 14 -

staub, betragen kann, wird insbesondere ihr mechanisches Verhalten so vorteilhaft verändert, daß sie aufgrund ihrer fast sahnigen Konsistenz sogar zum Füllen von Röhrchentaschen von Röhrchenplattenelektroden unter gelindem Druck geeignet ist. Das Einrütteln und Einstampfen von Mennige-Pulver unter unvermeidlicher Staubentwicklung, würde entfallen.

030022/0089

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)